

ANTIMICROBIAL GLASS

Publication number: JP3146436
Publication date: 1991-06-21
Inventor: INO EIJI; NO HIDEO
Applicant: U H I SYST KK
Classification:
- **international:** **A01N25/00; C03C3/11; C03C4/00; A01N25/00; C03C3/076; C03C4/00;** (IPC1-7): A01N25/00; C03C3/11; C03C4/00
- **European:** C03C3/11; C03C4/00
Application number: JP19890283068 19891101
Priority number(s): JP19890283068 19891101

Report a data error here

Abstract of **JP3146436**

PURPOSE:To provide the inexpensive antimicrobial glass having excellent pasteurization and antimicrobial effects by using borosilicate glass as an essential component and incorporating silver ions or(and) copper ions and halogen group ions in combination therein. **CONSTITUTION:**This antimicrobial glass consists essentially of the borosilicate glass, contains ≥ 1 kinds of the metal ions selected from the silver ions and copper ions and further, contains the halogen group ions (e.g.; chlorine ions). This antimicrobial glass is produced by mixing raw materials, such as silica, borax, boron oxide, boric acid, silver nitrate, silver chloride, and copper bromide and melting the mixture at a high temp., then cooling the melt. The pasteurization and antimicrobial effects are improved by the synergistic effect of the silver ions or(and) the copper ions and the halogen group ions. Further, the amt. of the silver ions or(and) the copper ions to be added is decreased and the cost is reduced.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

平3-146436

⑤Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成3年(1991)6月21日

C 03 C 4/00
A 01 N 25/00
C 03 C 3/11

6570-4G
6742-4H
6570-4G

審査請求 有 請求項の数 2 (全5頁)

⑭発明の名称 抗菌性ガラス

⑰特 願 平1-283068

⑱出 願 平1(1989)11月1日

⑲発 明 者 井 野 英 二 滋賀県大津市田上里町881番地20

⑲発 明 者 能 秀 雄 京都府宇治市宇治若森35-1 ユニライフ宇治101号

⑲出 願 人 ユー・エイチ・アイ 東京都港区北青山1丁目2番3号
システムズ株式会社

⑲代 理 人 弁理士 南 一 清 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 抗菌性ガラス

2. 特許請求の範囲

(1) ほうけい酸ガラスを主体とし、銀イオンおよび銅イオンからなる群から選択された1種以上の金属イオンを含み、さらに、ハロゲン族イオンを含むことを特徴とする抗菌性ガラス。

(2) ハロゲン族イオンとして、塩素、ブロムまたはヨウ素イオンを含む請求項1に記載の抗菌性ガラス。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、抗菌性を有するガラス(失透状態のガラスすなわち結晶化ガラスをも包含する)に関するものである。

従来の技術

従来の抗菌性ガラスは重金属を含み、それらは一価の銀イオンおよび銅イオンを含む場合が多い。その抗菌効果は、水溶性の該ガラスによ

りその表面から前記イオンが溶出することによってあらわれ、抗菌剤および殺菌剤として使用される。

これらの製造方法としては、重油、ガス、電気などを用いる熔解炉や熔解るつぼを使用して1200-1400℃で熔解する場合と、ゾルゲル法などの方法によって熔解する場合とがある。

抗菌性ガラスは、水処理剤として、または殺菌、防菌用に使用される場合が多い。また、殺菌、抗菌の用途以外にも、銀イオン含有ガラスは光可変ガラス(すなわちフォトクロミックガラス)としても使用され、たとえばサングラス等を使用され、この場合は調光ガラスとも言われる。ただしこのような光可変ガラスの銀含量は酸化物換算で0.2%以下にとどまる場合がほとんどである。

発明が解決しようとする問題点

上述の従来の抗菌性ガラスは一般に一価の銀を多量に含み、酸化物換算で約1-5%である。

また、ゾルゲル法においては銀を数十%も多量に含んでいる。そこで銀を使用した場合、経済的および資源的な見地からも難しい問題点が多い。また、一価または二価の銅イオンを使用する場合は、ガラスの銅含量は約1-35%である。

また、溶解炉法で溶解した場合、殺菌および抗菌効果を上げようと銀含量を増加すれば溶解中に還元され、溶解炉の底部に金属銀として残り、ガラス中に溶解しない欠点がある。

そこで本発明は、一価の銀イオンや銅イオンがガラス中に溶解が難しいという問題点を解決し、かつ、さらに強力な殺菌力を付与するためにハロゲン族イオン（たとえばCl、Br、Iイオン）を積極的に添加することを包含する。この場合には、溶解炉で溶かしたときでも銀や銅イオンは容易にガラス中にコロイドとして分散し、銀イオンのガラス中残存率が高い。

また、銀を多量含む場合は、従来のガラスでは黒色化が生じ、粉碎してもその着色はあり、

用途によっては使用できない場合がある。

AgイオンおよびCuイオンが殺菌および抗菌作用を有することは既に知られており、本発明ではこれに、ガラス中に強力な殺菌および抗菌力を発揮するハロゲン族元素であるたとえば塩素（Cl）、ブロム（Br）、ヨード（I）を積極的に添加し、両方の効果を期待しつつ相乗効果をねらい、安価な抗菌、殺菌剤を供給するものである。

また、通常の溶解炉法では銀コロイド（原料はほとんどの場合硝酸銀を使用）としてガラス中になかなか溶解が難しく、溶解操作の後に金属銀が溶解炉の底部に残り、上述の効果がなかなか出しにくい。

本発明によれば、銀コロイドおよび／または銅コロイドを残し、さらに、ハロゲン族イオンの添加により、ガラス中にそれらの残存率が非常に高くなることが見出された。

また、従来は効果が少ないとされていた、重金属含量が低いときでも、本発明の抗菌性ガラ

スは充分な殺菌および抗菌効果を発揮する。

発明の構成

本発明は、ほうけい酸ガラスを主体とし、銀イオンおよび銅イオンからなる群から選択された1種以上の金属イオンを含み、さらに、ハロゲン族イオンを含むことを特徴とする抗菌性ガラスに関するものである。

本発明の抗菌性ガラス中のシリカおよび酸化ほう素の量は従来のほうけい酸塩系ガラスの場合と大体同量であってよい。銀イオンおよび銅イオン、ならびにハロゲン族イオンの量は、この抗菌性ガラスの用途および使用条件などに応じて種々変えることができる。本発明の抗菌性ガラスの好ましい組成範囲は次の通りである。

第 1 表

成分	好ましい組成	特に好ましい組成の一例
SiO ₂	30 ~ 80 (wt%)	68.0 (wt%)
Al ₂ O ₃	0 ~ 5	3.0
B ₂ O ₃	8 ~ 40	12.0
Ag ₂ O	1 ~ 5	3.0
または		
CuO	1 ~ 30	20.0
ハロゲン (Cl, Br, I)	0.05 ~ 2	0.4
Na ₂ O	3 ~ 15	8.6
K ₂ O	0.1 ~ 10	3.0
ZrO ₂	0 ~ 3	2.0

本発明の抗菌性ガラスは、普通のほうけい酸塩系ガラスの場合と実質的に同様な製法によって製造できる。

本発明のガラスはほうけい酸塩系ガラスを主体としているので、その原料は、シリカ（SiO₂）、ほう砂（Na₂B₄O₇）、酸化ほう素（B₂O₃）、ほう

酸 (H_2BO_3)、さらに硝酸銀 ($AgNO_3$)、塩化銀 ($AgCl$)、ブロム銀 ($AgBr$)、ヨウ化銀 (AgI)、塩化ナトリウム ($NaCl$) 等である。

また、銅の化合物、酸化物も同様である。

所定の原料を混合してつばまたは熔解炉に入れ、 $1200-1400^{\circ}C$ 程度の高温で熔解し、次いで冷却してガラスを得る。既述の従来の含銀ガラスの場合と異なり、本発明のガラスの熔融操作の場合には、銀や銅は容易にガラス中にコロイドとして分散し、これらの重金属イオンのガラス中残存率が高い。このことは、既に述べたように本発明の重要な特長の1つである。

本発明のガラスは、従来の抗菌性ガラスの場合と同様に、水処理剤、殺菌、防菌剤、および殺菌、抗菌剤として、種々の分野で有利に使用できる。使用量は、当該技術分野の技術者であれば容易に決定できるであろう。この抗菌性ガラスの使用法の若干の具体例は、後記の実施例中に記載されている。

に、菌数測定法にて測定した。
ウレタン樹脂 (溶剤分 70%、固形分 30%) 93% に対し、このガラス7%を添加した。転写紙にコーティングし、それを紳士用靴下に転写した。それらを、無加工試料と菌数測定法によって比較した。(抗菌防臭加工製品の加工効果評価試験マニュアル・菌数測定法：繊維製品衛生加工協議会 昭和63年) なお、試験菌は、黄色ぶどう状球菌 (*Staphylococcus aureus*, ATCC 6538P (IFO 12732)) を用いた。

第 2 表

試 料	抗菌性 (菌数測定法)		
	菌 数 増 減 法	菌 数 増 減 値	菌 数 増 減 値 差
紳士用靴下 抗菌剤入り	1.0×10^2	2.0	1.5
洗濯後 10回後	3.2×10^{-1}	-0.5	40.0
無加工試料	3.3×10^2	3.6	-

次に本発明の実施例を示す。しかしながら本発明の範囲は決して実施例に記載の範囲内のみに限定されるものではない。

実施例 1

SiO_2 68.0、 Al_2O_3 3.0、 B_2O_3 12.0、 Ag_2O 3.0、ハロゲン 0.4、 Na_2O 8.6、 K_2O 3.0、 ZrO_2 2.0 (wt%) の基本組成をもつガラスを熔解した。ガラス原料は炭酸塩、水酸化物、およびハロゲン化物を利用した。熔解条件はガラス量で 200kg、熔解温度 $1350^{\circ}C$ 、熔解時間 3hr、そしてハロゲンガスを熔解ルツボに充填しながら行った。途中、30分毎にステンレス棒で攪拌を行ない、 Ag_2O およびハロゲンが均一にガラス中に分散するようにした。熔解後、ルツボよりガラスを取り出し、水中で急冷乾燥後、ボールミルにて $20\mu m$ 以下になるよう粉碎を行なった。なお、金属銀の析出 (ルツボ底部) は、ほとんどなし。色調は白色、乳濁、銀はコロイド状に分散していた。このガラスを、抗菌剤としての効果を見るため

上表の結果より、オリジナル 1.0×10^2 に対し、洗濯後 10 回で 3.2×10^{-1} と大幅に減少、黄色ぶどう状球菌に対して非常な効果があった。洗濯後、優秀な結果が得られたのは、表面樹脂が洗濯ごとに取れ、抗菌剤が溶出し、抗菌結果に対して良い効果が出たためである。なお、転写の形状は、ベタ塗りではなく、高さ 2mm、丸さ 3mm のドットの水玉状転写であり、空間率 50% である。したがって、空間率が 0% の場合は 2 倍の効果が出ると確信できる。

実施例 2

第 3 表に記載のガラス組成物を熔解した。原料は実施例 1 の場合と同様で、条件は第 3 表の通りである。6 種類の抗菌剤を同様に転写紙にコーティングし、その後、紳士用肌着に転写し、比較した。供試菌は、大腸菌 (*Escherichia coli*)、黄色ぶどう状球菌 (*Staphylococcus aureus*)、枯草菌 (*Bacillus subtilis*) である。試験方法は、あらかじめ前培養を行った細菌を滅菌水で懸濁させ、ハートインヒュージョン寒

天培地 15 ml に対し、0.2 ml の割合で混釈し、平板に固める。この上から、直径 2 cm の大きさに切り取った試料をのせ、30℃で24時間培養後、生じたハロー（生育阻止帯）の有無を観察した。

また、あらかじめ前培養した細菌を滅菌水に懸濁させ、試験管に5mlずつ分散し、これに1×2 cm の試料片を2枚入れ、振盪培養し、直後の菌数と24時間放置後の菌数の変化を測定した。

第3表つづき

溶解時間 (hr)	1	2	3	4	5	6
溶解量 (kg)	5	3	3	8	8	6
ルツボ内 雰囲気ガス (3"/分)	250	250	250	250	250	250
試料の 生育阻止帯 (mm)	Cl	Br	I	Cl	Br	Cl
大腸菌	0.8	2.2	1.5	0.75	0.8	1.25
黄色ぶどう球菌	3.35	1.25	1.45	0.85	0	0.5
枯草菌	3.35	2.25	2.40	0.85	0.90	2.00
菌数値 (個/ml)						
大腸菌	4×10^7	4×10^7	4×10^7	4×10^7	4×10^7	4×10^7
黄色ぶどう球菌	$< 10^2$	$< 10^2$	$< 10^2$	6×10^2	2×10^4	2×10^2
枯草菌	2×10^8	2×10^8	2×10^8	2×10^8	2×10^8	2×10^8
	$< 10^2$	$< 10^2$	$< 10^2$	3×10^4	3×10^4	2×10^2
	1×10^7	1×10^7	1×10^7	1×10^7	1×10^7	1×10^7
	$< 10^2$	$< 10^2$	$< 10^2$	3×10^2	3×10^2	3×10^4

第3表

色	1	2	3	4	5	6	温度 (℃)	溶解度 (℃)
SiO ₂ (wt%)	68.0	60.0	50.0	80.0	85.0	75.0	1200	1300
Al ₂ O ₃	3.0	—	—	2.0	—	—	乳濁	乳濁
B ₂ O ₃	12.0	25.0	35.0	8.0	8.0	15.0	乳濁	乳濁
Ag ₂ O	3.0	3.5	2.0	2.5	1.5	4.0	乳濁	乳濁
CuO	—	—	—	—	—	—	乳濁	乳濁
Cl	0.4	—	—	0.4	—	1.2	乳濁	乳濁
Br	—	0.3	0.3	—	0.2	—	乳濁	乳濁
—	—	—	—	—	—	—	乳濁	乳濁
Na ₂ O	8.6	10.0	12.0	7.0	5.0	4.0	乳濁	乳濁
K ₂ O	3.0	1.2	0.7	0.1	0.3	0.8	乳濁	乳濁
ZrO ₂	2.0	—	—	—	—	—	乳濁	乳濁

第3表の結果より、試料No. 1, 2, 3の水への溶解速度の早いガラスは、SiO₂が少なく約70%以下で、また、容易に水に溶解するB₂O₃の量の高い組成および、また溶出速度を早めるアルカリ金属の含有量の多いものが、菌数の抗菌に効果があったと認められる。また試料No. 4, 5, 6も、抗菌力は前記の試料より多少劣るが、しかし、かなりの抗菌効果を上げている。また、Ag₂Oの含有量が、公知のガラスより少量であるにもかかわらず、ハロゲンの添加により、さらに抗菌の効果が著しい。

実施例3

第4表に記載のガラス組成物を溶解した。原料は、実施例1, 2の場合と同様で、条件も同様である。また、抗菌剤としての試験も同様である。その結果を第4表にまとめた。

第 4 表

色	調	溶 解 時 間 (hr)	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂ (wt%)			65.0	65.0	65.0	50.0	45.0	30.0	30.0
Al ₂ O ₃			2.0	2.0	2.0	—	—	—	—
B ₂ O ₃			15.0	17.0	17.0	25.0	25.0	25.0	25.0
Ag ₂ O			—	1.5	1.5	—	—	—	—
CuO			10.0	—	—	20.0	25.0	30.0	30.0
Cl			0.5	—	0.5	—	—	—	—
Br			—	—	—	—	0.5	—	—
I			—	—	—	—	—	—	—
Na ₂ O			7.5	14.5	14.0	4.5	4.5	0.5	—
K ₂ O			—	—	—	—	—	14.5	14.5
ZrO ₂			—	—	—	—	—	—	—
色	調	溶 解 時 間 (hr)	青黒色	透明	乳濁	青黒色	青黒色	黒色	黒色

第4表つづき

溶 解 量 (kg)	1	2	3	4	5	6	7
ルツボ内 雰囲気ガス (3 ^{cc} /分)	250	250	250	250	250	250	250
大 腸 菌	0	0.7	2.32	0.25	0.31	0.5	0.1
黄色ぶどう状球菌	5.05	0.9	1.54	3.21	2.81	3.31	2.5
枯 草 菌	3.35	2.0	2.52	2.52	3.42	2.85	1.8
大腸菌	4 × 10 ⁷	4 × 10 ⁷	4 × 10 ⁷	4 × 10 ⁷	4 × 10 ⁷	4 × 10 ⁷	4 × 10 ⁷
黄色ぶどう状球菌	4 × 10 ⁴	1 × 10 ³	< 10 ²	3 × 10 ⁴	3 × 10 ³	3 × 10 ³	4 × 10 ⁴
枯草菌	3 × 10 ⁸	3 × 10 ⁸	3 × 10 ⁸	3 × 10 ⁸	3 × 10 ⁸	3 × 10 ⁸	3 × 10 ⁸
菌 数 値 (個 / ml)	< 10 ²	3 × 10 ³	< 10 ²	< 10 ²	< 10 ²	< 10 ²	< 10 ²
大腸菌	0	2 × 10 ⁷	2 × 10 ⁷	2 × 10 ⁷	2 × 10 ⁷	2 × 10 ⁷	2 × 10 ⁷
黄色ぶどう状球菌	0	2 × 10 ⁷	2 × 10 ⁷	2 × 10 ⁷	2 × 10 ⁷	2 × 10 ⁷	2 × 10 ⁷
枯草菌	24	3 × 10 ⁶	2 × 10 ⁶	3 × 10 ⁶	3 × 10 ⁶	3 × 10 ⁶	3 × 10 ⁶

実施例3より、CuO および Ag₂O、さらには、
試料No.2、No.7のハロゲンの添加をしない組成
を検討した結果、CuO とハロゲンの入った抗菌
剤は、黄色ぶどう状球菌に対しては非常に良い
効果を表している。また、大腸菌および枯草菌
に対しても効果がある。なお、公知の Ag₂O入り
抗菌剤と、それにハロゲンの入った本発明の抗
菌剤とでは、やはりハロゲン入りの方が結果が
非常に良い、また、CuO にハロゲンの入った抗
菌剤も良い効果があり、本発明が経済的な見地
からも、また、抗菌効果も、従来の物よりはる
かに優れていることが確信できた。

特許出願人

ユー・エイチ・アイシステムズ株式会社

代 理 人 弁 理 士 南 一 清



代 理 人 弁 理 士 安 積 政 昭

